

202 KU06

METHOD FOR THE REMOVAL OF NO_x AND N₂O FROM THE RESIDUAL GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

BH

Patent number: WO0151182
Publication date: 2001-07-19
Inventor: SCHWEFER MEINHARD (DE); KOEGEL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); TUREK THOMAS (DE)
Applicant: SCHWEFER MEINHARD (DE); KOEGEL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK THOMAS (DE)
Classification:
 - international: B01D53/86; B01J29/06; C01B21/40
 - european: B01D53/86F2C; B01J29/072
Application number: WO2001EP00157 20010109
Priority number(s): DE20001001541 20000114

Also published as:

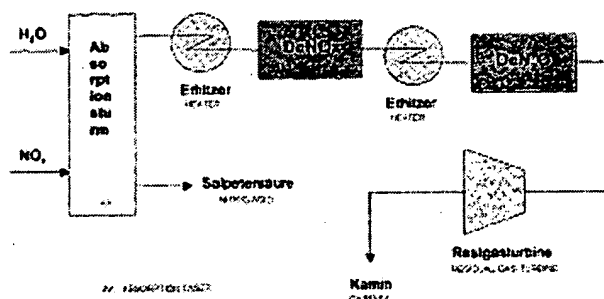
US2003143142 (A1)
 DE10001541 (A1)
 CA2397265 (A1)

Cited documents:

WO9934901
 WO9710042
 US4571329
 EP0564144
 XP000987028
 more >>

Abstract of WO0151182

A method for the removal of NO_x and N₂O from the residual gas in nitric acid production is disclosed. The method comprises passing the residual gases leaving the absorption tower, through a two-stage combination before introduction into the residual gas turbine. In the first stage the NO_x content of the gas is reduced and in the second stage the N₂O content is reduced. The NO_x/N₂O ratio, before entry into the second stage, is in the range from 0,001 to 0,5 and said gas is brought into contact with a catalyst in the second stage. Said catalyst comprises essentially one or several iron-loaded zeolites.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01D 53/86.**
B01J 29/06, C01B 21/40

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-
Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00157**

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2001 (09.01.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Mein-
hard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund
(DE). **MAURER, Rainer** [DE/DE]; Martinstrasse 14,
58332 Schwelm (DE). **TUREK, Thomas** [DE/DE]; Math-
ysstrasse 35, 76133 Karlsruhe (DE). **KÖGEL, Markus**
[DE/DE]; Pappelweg 2, 67354 Römerberg (DE).

(25) Einreichungssprache: _____ Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

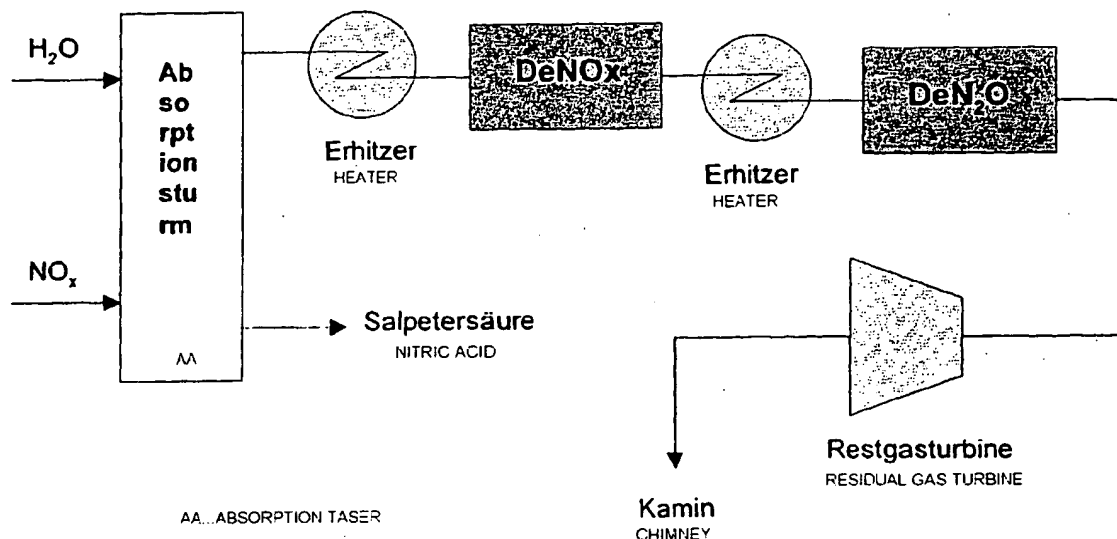
(30) Angaben zur Priorität:
100 01 541.7 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE

(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 111326,
60048 Frankfurt am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE REMOVAL OF NO_x AND N₂O FROM THE RESIDUAL GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NO_x UND N₂O AUS DEM RESTGAS DER SALPETERSÄURE-
PRODUKTION



WO 01/51182 A1

(57) Abstract: A method for the removal of NO_x and N₂O from the residual gas in nitric acid production is disclosed. The method comprises passing the residual gases leaving the absorption tower, through a two-stage combination before introduction into the residual gas turbine. In the first stage the NO_x content of the gas is reduced and in the second stage the N₂O content is reduced. The NO_x/N₂O ratio, before entry into the second stage, is in the range from 0,001 to 0,5 and said gas is brought into contact with a catalyst in the second stage. Said catalyst comprises essentially one or several iron-loaded zeolites.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung der NO_x- und N₂O-Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion. Das Verfahren umfasst die Führung des den Absorptionsturm verlassenden Restgases vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen. Dabei wird in der ersten Stufe der NO_x-Gehalt und in der zweiten Stufe der N₂O-Gehalt des Gases reduziert, das NO_x/N₂O-Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe liegt im Bereich von 0,001 bis 0,5 und dieses Gas wird in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, HE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Beschreibung

5

Verfahren zur Beseitigung von NO_x und N_2O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von NO_x und N_2O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion.

15

Bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure HNO_3 durch die katalytische Verbrennung von Ammoniak resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO , Stickstoffdioxid NO_2 (zusammen bezeichnet als NO_x) sowie Lachgas N_2O beladenes Abgas. Während NO und NO_2 seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt.

20

25

Nach Reduzierung der Lachgasemissionen der Adipinsäureindustrie stellt die Salpetersäureproduktion die größte Quelle industrieller Lachgasemissionen dar. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO_x -Emissionen bei der Salpetersäureproduktion zu reduzieren.

30

Zur Beseitigung von NO_x aus dem Abgas der Salpetersäureproduktion bestehen zahlreiche Verfahrensvarianten (hier bezeichnet als De NO_x -Stufe), wie chemische Wäsche, Adsorptionsverfahren oder katalytische Reduktionsverfahren. Eine Übersicht ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) (D1) gegeben. Hervorzuheben ist dabei die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x mittels Ammoniak zu N_2 und H_2O , welche je nach Katalysator bei Temperaturen

von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen kann und einen NO_x-Abbau von mehr als 90% ermöglicht. Sie ist die meist genutzte Variante der NO_x-Minderung bei der Salpetersäureproduktion, führt aber, wie auch die übrigen Varianten, nicht zu einer Minderung des N₂O-Gehaltes.

5

Hierzu ist nach heutigem Stand der Technik eine gesonderte, zweite Katalysatorstufe notwendig, die in geeigneter Weise mit der DeNO_x-Stufe kombiniert wird.

10 Diese Überlegung ist beispielsweise Grundlage eines in US-A-5,200,162 beschriebenen Verfahrens, welche die Zersetzung von N₂O in einem ebenfalls NO_x enthaltenden Abgas nachgeschaltet einer DeNO_x-Stufe beansprucht. Dabei wird zumindest ein Teilstrom des Abgases, welches die N₂O-Zersetzungsstufe verläßt, abgekühlt und in diese zurückgeführt, um eine Überhitzung dieser Stufe aufgrund der Exothermie der N₂O-Zersetzung zu vermeiden. Die Erfindung bezieht sich auf Abgase mit einem N₂O-
15 Gehalt bis zu 35Vol%, also beispielsweise auf Abgase der Adipinsäureherstellung.

Ein von Shell präsentiertes Verfahren beschreibt die integrierte Beseitigung von NO_x und N₂O im Restgas der Salpetersäureproduktion (Clark, D.M.; Maaskant, O.L.; Crocker, M., The Shell DeNO_x System: A novel and cost effective NO_x removal
20 technology as applied in nitric acid manufacture and associated processes, presented at Nitrogen '97, in Geneva, 9-11th February 1997, (D2)).

Das Shell Reaktor System basiert auf einem sogenannten Lateral-Flow-Reaktor-Prinzip, wobei die DeNO_x -Stufe schon bei relativ geringen Temperaturen (ab 120°C) arbeitet.
25 Zur Entfernung von N₂O wird ein amorpher Metalloxidkatalysator verwendet.

Bei einer Anordnung entsprechender Katalysatoren im Restgas, welches den Absorptionsturm mit einer Temperatur von 20-30°C verläßt, ist das Fenster möglicher Arbeitstemperaturen durch die Betriebstemperatur der Restgasturbine vorgegeben.

30

Die Restgasturbine nämlich sollte aus technischer und wirtschaftlicher Sicht des Gesamtprozesses am vorteilhaftesten bei Eintrittstemperaturen $<550^{\circ}\text{C}$ und möglichst hohen ΔT und Δp betrieben werden.

- 5 Dies ist insbesondere für die Beseitigung von N_2O von Bedeutung, da hierfür nach dem heutigen Stand der Technik deutlich höhere Temperaturen als bei der katalytischen Reduktion von NO_x notwendig sind. Die Wirtschaftlichkeit dieser Option ist daher an eine ausreichende Katalysatoraktivität geknüpft.
- 10 Eine Übersicht über die zahlreichen Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zur Zersetzung und Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde wird in Kapteijn F.; Rodríguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64, (D3) gegeben.
- 15 Als besonders geeignet zur Zersetzung von N_2O erscheinen u.a. metallausgetauschte Zeolith-Katalysatoren (US-A-5,171,533).

Die hier verwendeten Zeolithe werden durch Ionenaustausch in einer wässrigen, Metallsalze enthaltenden Lösung hergestellt. Zum Ionenaustausch werden Metalle aus
20 der Gruppe: Kupfer, Kobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Palladium verwendet. Die Kupfer-Zeolithe sind sehr empfindlich gegenüber Wasserdampf und büßen unter solchen Bedingungen schnell ihre Aktivität ein (M.; Sandoval, V.H.; Schwieger, W.; Tissler, A.; Turek, T., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 878-882, (D5)), während die anderen hier aufgeführten Metalle relativ kostenintensiv sind.

25

Mit einem Eisen-dotierten Zeolith vom Typ Fe-ZSM5 wurde unter entsprechenden Bedingungen, wie in Tabelle 1 in US-A-5,171,533 beschrieben, in Abwesenheit von NO_x , H_2O und O_2 bei 450°C nur ein 20%iger Abbau von N_2O erreicht.

- 30 Im Falle von Fe-ZSM-5 wird dessen Aktivität zum Abbau von N_2O in Gegenwart entsprechender Mengen NO jedoch deutlich erhöht, was auf eine Reaktion unter Bildung von NO_2 gemäß $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ zurückgeführt wird, welche von Fe-

ZSM-5 katalysiert wird (Kapteijn F.; Marban, G.; Rodrigueuz-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Journal of Catalysis 167 (1997) 256-265, (D6); Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodrigueuz-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, (D7)).

5

Bei Abwesenheit von NO_x wurde für Cu oder Co-ausgetauschte Zeolithe eine höhere Aktivität festgestellt als bei den entsprechenden Fe-Zeolithen.

10 In den im Stand der Technik präsentierten Darstellungen (D6, D7) zum Abbau von N₂O in Gegenwart eines Fe-ZSM-5-Katalysators bei 400°C werden üblicherweise äquimolare Mengen NO und N₂O verwendet. Gemäß D6 und D7 nimmt der Effekt von NO_x auf den N₂O-Abbau mit sinkendem NO/N₂O-Verhältnis beständig ab, so daß bei einem NO/N₂O-Verhältnis unter 0,5 der N₂O-Abbau nicht mehr zufriedenstellend ist.

15 Die besten Ergebnisse werden bei einem Molverhältnis NO/N₂O von 1 oder größer 1 beobachtet.

Bei Einsatz eines solchen Katalysators zur N₂O-Reduktion im Abgas der Salpetersäureproduktion könnte entsprechend den Autoren das gebildete NO₂ in den
20 Prozeß zur Gewinnung von HNO₃ zurückgeführt werden. Die NO_x- und N₂O-Konzentrationen im Abgas liegen hierbei je nach Verfahrensvariante bei ca. 1000 ppm.

Eisenhaltige Zeolithe basierend auf Ferrierit zur Reduktion von N₂O-haltigen Gasen sind Gegenstand von WO 99/34901. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten 80-90%
25 Ferrierit sowie weitere bindende Anteile. Der Wasseranteil der zu reduzierenden Gase liegt im Bereich von 0,5 bis 5%. Bei einem Vergleich verschiedener Zeolith-Typen wurden mit Zeolithen vom FER (Ferrierit)-Typ beim Abbau von N₂O bei Temperaturen von 375 bis 400°C die besten Ergebnisse erzielt (97% N₂O-Abbau bei 375°C und NO/N₂O = 1). Ein wesentlich geringerer Abbau wurde bei Verwendung von Zeolithen
30 vom Pentasil (MFI)- oder Mordenit (MOR)-Typ beobachtet. Bei eisenhaltigen MFI-Zeolithen konnte unter obigen Bedingungen sogar nur ein maximaler N₂O-Abbau von 62 % erreicht werden.

Im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik ergibt sich somit die Aufgabe, insbesondere für die HNO_3 -Produktion ein wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, daß neben einem hohen NO_x -Abbau auch einen zufriedenstellenden N_2O -Abbau ermöglicht.

Insbesondere sollen auch bei einem unterstöchiometrischen $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis, insbesondere bei einem Verhältnis $< 0,5$, vorzugsweise $< 0,1$, wie diese nach Reduzierung des NO_x -Gehaltes resultieren, gute Ergebnisse für den N_2O -Abbau erzielt werden.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe und betrifft ein Verfahren zur Minderung der NO_x - und N_2O -Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen geführt wird, in der ersten Stufe der NO_x -Gehalt (De NO_x -Stufe) und in der zweiten Stufe der N_2O -Gehalt (De N_2O -Stufe) des Gases reduziert wird, das $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,1 und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht wird, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladenen Zeolithe enthält.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI- oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten.

Die für die De N_2O -Stufe eingesetzten Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise

geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B. $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese
5 Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die Fe-Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen Fe-Zeolithe mit den
10 geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilicate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen.
15 Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Insbesondere eignen sich hier Zeolithe vom Typ MFI, BETA, FER, MOR und/oder MEL. Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß
20 bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden DeN_2O -Katalysatoren in Kombination mit einer vorgeschalteten DeNO_x -Stufe so zwischen dem Absorptionsturm und der
25 Restgasturbine angeordnet, daß das den Absorptionsturm verlassende Restgas zunächst bei Temperaturen von < 400 °C, insbesondere < 350 °C, in einen Reaktor (erste Stufe) geleitet wird, in dem der NO_x -Gehalt des Gases bis auf < 100 ppm reduziert wird (vgl. Abbildung 2). Der Betriebsdruck dieser ersten Stufe liegt vorzugsweise bei 1 bis 15 bar, insbesondere bei 4 bis 12 bar.

30

Die vorgeschaltete DeNO_x -Stufe entspricht einem üblicherweise in Salpetersäureanlagen entsprechend dem Stand der Technik eingesetztem Verfahren zur Minderung

der NO_x-Emissionen. Der NO_x-Gehalt des Restgases muß aber noch hoch genug sein, damit die kokatalytischen Effekte von NO oder NO₂ in der nachgeschalteten DeN₂O-Stufe wirksam werden können.

- 5 Bei Betrieb der DeN₂O-Stufe ohne vorgeschaltete DeNO_x, d.h. bei einem Eingangsstrom mit in etwa äquimolaren Mengen an NO und N₂O, ist eine Rückführung des gemäß $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ gebildeten NO₂ in den HNO₃-Prozeß aufgrund der relativ geringen NO₂-Konzentration von <2000 ppm unwirtschaftlich.
- 10 Der N₂O-Gehalt des Gases bleibt in der DeNO_x-Stufe im wesentlichen unverändert. So weist das Gas nach Verlassen der ersten Stufe üblicherweise einen NO_x-Gehalt von 1 bis 200 ppm, vorzugsweise 1 bis 100 ppm, insbesondere 1 bis 50 ppm, und einen N₂O-Anteil von 200 bis 2000 ppm, vorzugsweise 500 bis 1500 ppm auf. Nach Verlassen der DeNO_x-Stufe resultiert ein NO_x/N₂O-Verhältnis von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001
- 15 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,1. Der Wassergehalt des Gases liegt sowohl nach Verlassen der DeNO_x-Stufe, als auch der DeN₂O-Stufe üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 1%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,8%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,5%.
- 20 Das so konditionierte Restgas wird nun in die nachgeschaltete DeN₂O-Stufe geleitet, wo unter Ausnutzung eines kokatalytischen Effektes von NO_x in Gegenwart des entsprechenden Zeolith-Katalysators ein Abbau des N₂O in N₂ und O₂ bewirkt wird.
- Es wurde überraschender Weise gefunden, daß in Gegenwart der gemäß der Erfindung
- 25 verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren der N₂O-Abbau auch in Anwesenheit geringer Mengen an NO_x, d.h. bei einem molaren NO_x/N₂O-Verhältnis < 0,5 drastisch erhöht wird (vgl. Abbildung 1). Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt. So ist gemäß der vorliegenden Erfindung beispielsweise bei 450°C ein molares NO_x/N₂O-Verhältnis von 0,01 noch ausreichend, um in Gegenwart eines Fe-
- 30 ZSM-5-Katalysators, die N₂O-Konzentration von 72% auf 33% abzusenken. Dies ist umso erstaunlicher, als im Stand der Technik der beschleunigte N₂O-Abbau auf die bereits erwähnte stöchiometrische Umsetzung von N₂O mit NO zurückgeführt wird. NO_x

scheint bei hinreichender Temperatur und kleinem $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis die Rolle eines homogenen Cokatalysators zu übernehmen, welcher den N_2O Abbau gemäß $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ beschleunigt. Bei einem $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis in den vorstehend genannten Grenzen ist ein maximaler Abbau von N_2O in der nachgeschalteten DeN_2O -Stufe möglich. Sobald das Verhältnis unter 0,001 abfällt, sinkt auch der N_2O -Abbau auf nicht mehr zufriedenstellende Werte ab (vergleiche Beispiel 5). Nach Verlassen der DeN_2O -Stufe liegt der Gehalt an N_2O nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

Dabei wird die Betriebstemperatur der DeN_2O -Stufe insbesondere bestimmt durch den gewünschten Abbaugrad an N_2O und die im Restgas enthaltene Menge an NO_x , ist aber auch, wie dem Fachmann bekannt ist und wie nahezu alle Prozesse der katalytischen Abgasreinigung, in weitem Umfang abhängig von der Katalysatorbelastung, d.h. von dem auf die Katalysatormenge bezogenen Durchsatz an Abgas. Vorzugsweise liegt die Betriebstemperatur der zweiten Stufe im Bereich von 300 bis 550 °C, insbesondere im Bereich von 350 bis 500 °C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere 4 bis 12 bar. Mit steigendem Druck verstärkt sich die cokatalytische Wirkung von NO_x auf die N_2O Zersetzung, so dass durch Druckerhöhung eine weitere Absenkung der Betriebstemperatur ermöglicht wird.

Desweiteren ist der Gehalt an Sauerstoff und H_2O , der je nach Betriebsweise und Verfahrensvariante der Salpetersäureproduktion in gewissen Grenzen schwanken kann und eine inhibierende Wirkung auf den N_2O -Umsatz ausübt, bei Ermittlung bzw. Festlegung der Betriebstemperatur zu berücksichtigen. Der O_2 -Gehalt liegt im Bereich von 1 bis 5 Vol.% insbesondere im Bereich von 1,5 bis 4 Vol.%.

Mit den gemäß der Erfindung verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren läßt sich damit bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C, vorzugsweise 350 bis 500 °C ein Abbau von N_2O von $> 90\%$, insbesondere $> 95\%$ erzielen. Mit steigender Temperatur ist es möglich, auch bei einem $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,01 noch einen zufriedenstellenden N_2O -Abbau zu erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es durch Kombination einer DeNO_x-Stufe und einer DeN₂O-Stufe den NO_x- und N₂O-Gehalt des Restgases bei der Salpetersäureherstellung bis auf minimale Werte zu reduzieren. Durch Anordnung der DeNO_x-Stufe vor der DeN₂O-Stufe und zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine ist das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund des monoton ansteigenden Temperaturprofils außerdem sehr wirtschaftlich.

Ferner ist die Prozeßführung bei einer Anordnung beider Stufen vor der Dekompressionsturbine besonders vorteilhaft, da beide Stufen unter Druck (je nach HNO₃-Verfahrensvariante zwischen 4 und 11 bar) betrieben werden können, was eine Reduzierung des effektiv notwendigen Reaktor- bzw. Katalysatorvolumens bedingt.

Durch Betrieb der DeNO_x-Stufe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ist darüberhinaus auch beim Anfahren der Anlage, bei dem nur wenig Prozeßwärme zur Verfügung steht, eine hinreichende Minderung des NO_x-Gehaltes gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil der Anordnung beider Stufen zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine in einem monoton steigenden Temperaturprofil liegt darin, daß das die erfindungsgemäße Kombination verlassende Restgas ohne vorherige Abkühlung und ohne weitere Maßnahmen zur Abgasreinigung direkt der Restgasturbine zur optimalen Rückgewinnung der Kompressions- und Wärmeenergie zugeführt werden kann.

Beispiele:

DeNOx-Stufe:

Vorgeschaltet dem DeN₂O-Katalysator kam als DeNOx-Katalysator ein klassischer
5 SCR-Katalysator auf V₂O₅-WO₃-/TiO₂ Basis (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J.
Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Band 4, Seiten 1633-1668) wie
beschrieben unter Verwendung von NH₃ als Reduktionsmittel zum Einsatz. Dieser
wurde betrieben bei einer Temperatur von 350°C. In Abhängigkeit von der zugeführten
Menge an NH₃ wurden am Ausgang der DeNOx-Stufe verschiedene Gehalte an NO_x
10 und damit NO_x/N₂O-Verhältnisse eingestellt.

DeN₂O-Stufe:

Die Herstellung eines eisenhaltigen MFI-Katalysators erfolgte durch Festkörper-
Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form
15 (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden
aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek, Appl. Catal.
184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823 K kalziniert, gewaschen und
20 über Nacht bei 383 K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die
Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern (2x2mm).

Die Versuche wurden in einer stationär betriebenen Durchflußapparatur mit online
Analytik bei einer Raumgeschwindigkeit von jeweils 10.000 h⁻¹ durchgeführt.

25 Die Zusammensetzung des Feed betrug:

1000 ppm	NO _x
1000 ppm	N ₂ O
0,5% vol	H ₂ O
2,5% vol	O ₂
Rest	N ₂

Durch Variation der zugesetzten Menge an NH_3 konnten folgende Restkonzentrationen an NO_x und N_2O erhalten werden:

Beispiel	zugesetzte Menge NH_3	Resultierende NO_x -Konzentration (nach DeNOx-Stufe bei 350°C)	Resultierendes $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis (nach DeNOx-Stufe)	Resultierende N_2O -Konzentration (nach De N_2O -Stufe bei 475°C)
1	500 ppm	500 ppm	0,5	40 ppm
2	800 ppm	200 ppm	0,2	54 ppm
3	950 ppm	50 ppm	0,05	81 ppm
4	990 ppm	10 ppm	0,01	99 ppm
5	1000 ppm	<1 ppm	<0,001	462 ppm

5

Wie den oben angeführten Beispielen zu entnehmen ist, ist ein hoher N_2O -Abbau bis zu einem $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,001, insbesondere 0,01 möglich. Sinkt das Verhältnis unter diesen Grenzwert ab, so ist ein hinreichender Abbau nicht mehr gewährleistet, auf Grund der nicht mehr ausreichenden kokatalytischen Funktion von NO_x .

10

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Minderung der NO_x - und N_2O -Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas
5 vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen geführt wird und in der ersten Stufe der NO_x -Gehalt und in der zweiten Stufe der N_2O -Gehalt des Gases reduziert wird, das $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5 liegt und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht wird, welcher im
10 wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolith vom Typ MFI sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
20
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der ersten Stufe $<400^\circ\text{C}$ ist, vorzugsweise $<350^\circ\text{C}$.
25
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zweiten Stufe im Bereich von 300 und 550°C , vorzugsweise im Bereich von 350 und 500°C , liegt.
- 30 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beide Stufen bei einem Druck im Bereich von 4 bis 12 bar betrieben werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe nach dem SCR-Verfahren betrieben wird.

5

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Gases nach Verlassen des Absorptionsturms und vor Eintritt in die erste oder zweite Stufe im Bereich von 0,05 bis 1 Vol%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,8 Vol%, liegt.

10

10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach Verlassen der ersten Stufe einen NO_x -Gehalt im Bereich von 1 bis 200 ppm und einen N_2O -Gehalt im Bereich von 200 bis 2000 ppm, und nach Verlassen der zweiten Stufe einen NO_x -Gehalt von 1 bis 200 ppm und einen N_2O -Gehalt im Bereich von 0 bis 200 ppm aufweist.

15

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein N_2O -Abbau von $> 90\%$, insbesondere $> 95\%$ erreicht wird.

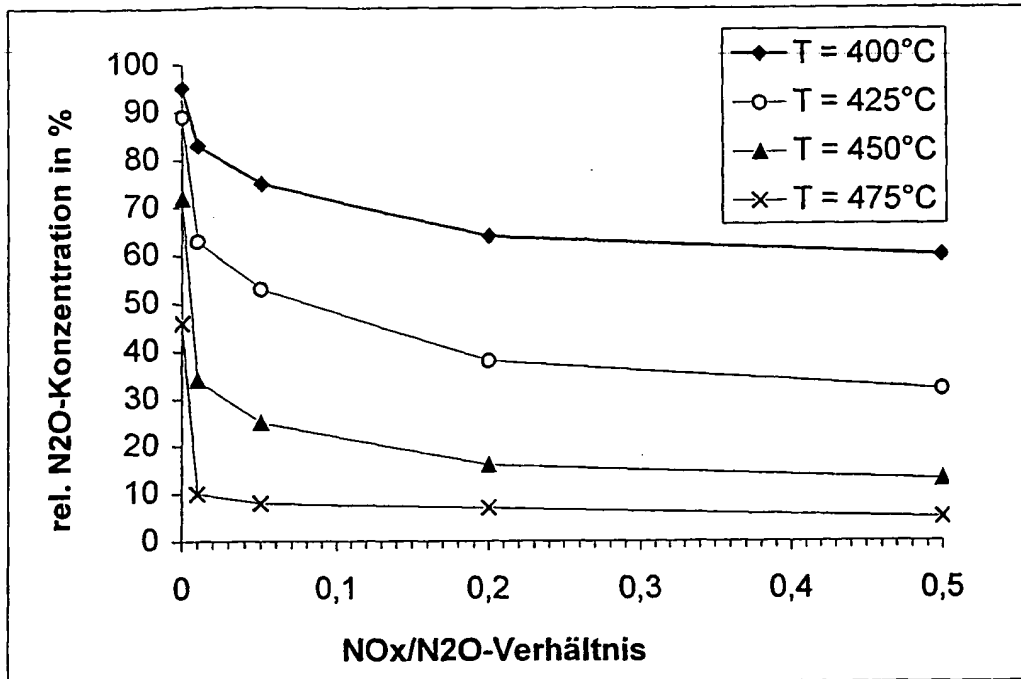


Abbildung 1

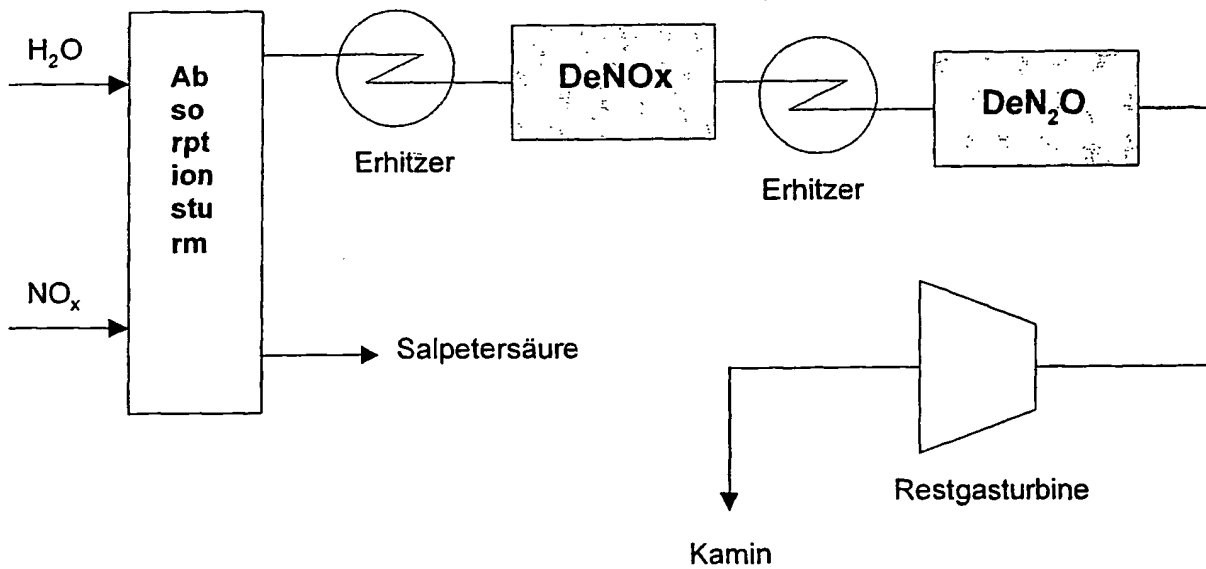


Abbildung 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: al Application No

PCT/EP 01/00157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01D53/86 29/06 C01B21/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 34901 A (HAMON CHRISTIAN ;IRMA (FR); MALEFANT KARINE (FR); GRANDE PAROISSE) 15 July 1999 (1999-07-15) cited in the application page 1, line 26 -page 3, line 11 page 5, line 15 -page 6, line 15 page 9 -page 11; claims 4,5 ---	1,2,6, 8-11
X	WO 97 10042 A (BASF AG ;FETZER THOMAS (DE); WAGNER ECKHART (DE); ROETH EMIL (DE);) 20 March 1997 (1997-03-20) page 4, line 7 -page 7, line 11 page 8, line 16 -page 9, line 4 page 14, line 9-14 --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2001

Date of mailing of the international search report

02/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maremonti, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter 31 Application No

PCT/EP 01/00157

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) column 2, line 5-12 column 3, line 31-48 column 4, line 23 -column 6, line 38 claims 1,7; tables 1,3 ---	1,2,6, 10,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "HETEROGENEOUS CATALYTIC DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL,AMSTERDAM,NL, vol. 9, 1996, pages 25-64, XP000987028 cited in the application page 25 -page 27 page 38 -page 39 page 55 -page 58; figure 14; table 3 ---	1-4,6,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS,ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN,US, vol. 167, 1997, pages 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 cited in the application the whole document ---	1-4,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6 October 1993 (1993-10-06) cited in the application column 3, line 53 -column 4, line 17 column 4, line 56 -column 6, line 2 column 9, line 23 -column 10, line 26; claim 3; figure 1 -----	1,2,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 01/00157

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9934901	A	15-07-1999	FR 2773144	A	02-07-1999
			AU 1764299	A	26-07-1999
			BR 9814593	A	17-10-2000
			CN 1283132	T	07-02-2001
WO 9710042	A	20-03-1997	DE 19533715	A	13-03-1997
			CN 1200681	A	02-12-1998
			DE 59603806	D	05-01-2000
			EP 0859659	A	26-08-1998
			JP 11512021	T	19-10-1999
			PL 325600	A	03-08-1998
			US 6056928	A	02-05-2000
US 4571329	A	18-02-1986	NONE		
EP 0564144	A	06-10-1993	US 5200162	A	06-04-1993
			CA 2092265	A	02-10-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern des Aktenzeichen

PCT/EP 01/00157

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01D53/86 B01J29/06 C01B21/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01D B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 34901 A (HAMON CHRISTIAN ;IRMA (FR); MALEFANT KARINE (FR); GRANDE PAROISSE) 15. Juli 1999 (1999-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 26 -Seite 3, Zeile 11 Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 15 Seite 9 -Seite 11; Ansprüche 4,5	1,2,6, 8-11
X	WO 97 10042 A (BASF AG ;FETZER THOMAS (DE); WAGNER ECKHART (DE); ROETH EMIL (DE);) 20. März 1997 (1997-03-20) Seite 4, Zeile 7 -Seite 7, Zeile 11 Seite 8, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 4 Seite 14, Zeile 9-14 --- -/--	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maremonti, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) Spalte 2, Zeile 5-12 Spalte 3, Zeile 31-48 Spalte 4, Zeile 23 -Spalte 6, Zeile 38 Ansprüche 1,7; Tabellen 1,3	1,2,6, 10,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "HETEROGENEOUS CATALYTIC DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL,AMSTERDAM,NL, Bd. 9, 1996, Seiten 25-64, XP000987028 in der Anmeldung erwähnt Seite 25 -Seite 27 Seite 38 -Seite 39 Seite 55 -Seite 58; Abbildung 14; Tabelle 3	1-4,6,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS,ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN,US, Bd. 167, 1997, Seiten 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 53 -Spalte 4, Zeile 17 Spalte 4, Zeile 56 -Spalte 6, Zeile 2 Spalte 9, Zeile 23 -Spalte 10, Zeile 26; Anspruch 3; Abbildung 1	1,2,8-10

INTERNATIONALEK RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00157

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9934901	A	15-07-1999	FR	2773144 A	02-07-1999
			AU	1764299 A	26-07-1999
			BR	9814593 A	17-10-2000
			CN	1283132 T	07-02-2001
WO 9710042	A	20-03-1997	DE	19533715 A	13-03-1997
			CN	1200681 A	02-12-1998
			DE	59603806 D	05-01-2000
			EP	0859659 A	26-08-1998
			JP	11512021 T	19-10-1999
			PL	325600 A	03-08-1998
			US	6056928 A	02-05-2000
US 4571329	A	18-02-1986	KEINE		
EP 0564144	A	06-10-1993	US	5200162 A	06-04-1993
			CA	2092265 A	02-10-1993